

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2000-344693

(P2000-344693A)

(43)公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	F 1	テ-ヨ-ド (参考)
C 07 C 23/18		C 07 C 23/18	2 H 0 4 8
255/50		255/50	2 H 1 2 3
C 07 D 207/32		C 07 D 207/32	4 C 0 5 0
487/04	1 3 7	487/04	1 3 7 4 C 0 6 9
C 09 K 9/02		C 09 K 9/02	B 4 H 0 0 6
	審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全13頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平11-244049

(71)出願人 000006068

三ツ星ベルト株式会社
兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

(22)出願日 平成11年8月30日 (1999.8.30)

(71)出願人 599042670

内田 放吾
滋賀県草津市草津町1662-1-303

(31)優先権主張番号 特願平11-88998

(71)出願人 591001514

入江 正浩
福岡県福岡市早良区室見4丁目24番 25-706号

(32)優先日 平成11年3月30日 (1999.3.30)

(74)代理人 100087767

弁理士 西川 恵清 (外1名)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジアリールエテン系化合物及びフォトクロミック有機膜

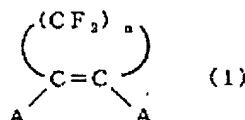
(57)【要約】

但し、式(2)中、R₁はアルキル基、R₂はアルキル基とシアノ基から選ばれる置換基を表す。

【課題】 繰り返し耐久性に加えて、優れた退色性を有するジアリールエテン系化合物を提供する。

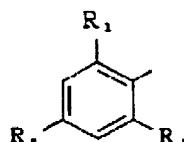
【解決手段】 一般式(1)で示されるジアリールエテン系化合物。

【化1】



但し、式(1)中nは2~5の整数、Aは一般式(2)を表す。

【化2】



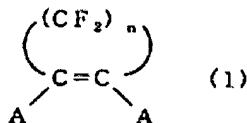
(2)

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

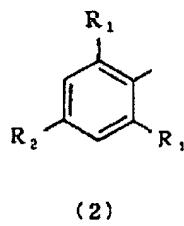
【請求項1】 一般式(1)で示されるジアリールエテン系化合物。

【化1】



但し、式(1)中nは2～5の整数、Aは一般式(2)を表す。

【化2】



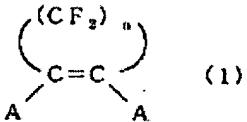
(2)

但し、式(2)中、R1はアルキル基、R2はアルキル基あるいはシアノ基から選ばれる置換基を表す。

【請求項2】 上記一般式(1)において、nは3であり、上記一般式(2)において、R1及びR2はメチル基であることを特徴とする請求項1に記載のジアリールエテン系化合物。

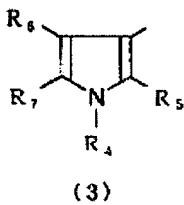
【請求項3】 一般式(1)で示されるジアリールエテン系化合物。

【化3】



但し、式(1)中nは2～5の整数、Aは一般式(3)を表す。

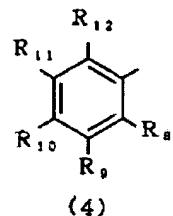
【化4】



(3)

但し、式(3)中、R1はアルキル基、R2は飽和炭化水素基、R3は水素原子あるいはアルキル基あるいはシアノ基、R4はアルキル基、シアノ基あるいは一般式(4)のフェニル基を表す。

【化5】



(4)

但し、式(4)中、R3～R6は水素原子、フッ素原子、アルキル基、シアノ基を表す。

【請求項4】 上記請求項3の一般式(1)において、nは3であり、一般式(3)においてR4及びR5はメチル基、R6は水素原子、R7はシアノ基であることを特徴とする請求項3に記載のジアリールエテン系化合物。

【請求項5】 上記請求項3の一般式(1)において、nは3であり、一般式(3)においてR4及びR5はメチル基、R6は水素原子、R7は上記式(4)（ただし、R3～R6は水素原子）であることを特徴とする請求項3に記載のジアリールエテン系化合物。

【請求項6】 上記請求項3の一般式(1)において、nは3であり、一般式(3)においてR4はメチル基、R5はイソプロピル基、R6は水素原子、R7は上記式(4)（ただし、R3～R6は水素原子）であることを特徴とする請求項3に記載のジアリールエテン系化合物。

【請求項7】 上記請求項3の一般式(1)において、nは3であり、一般式(3)においてR4はメチル基、R5はシクロヘキシル基、R6は水素原子、R7は上記式(4)（ただし、R3～R6は水素原子）であることを特徴とする請求項3に記載のジアリールエテン系化合物。

【請求項8】 上記請求項1乃至7のいずれかに記載のジアリールエテン化合物を分散させたポリマーを製膜することによって形成して成ることを特徴とするフォトクロミック有機膜。

【請求項9】 ポリマーとして、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルピチラール、ポリスチレンから選ばれるものを用いて成ることを特徴とする請求項8に記載のフォトクロミック有機膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトクロミック性を有し、調光材料として好適なジアリールエテン系化合物に関するものであり、さらにこのジアリールエテン系化合物を色素として用いたフォトクロミック有機膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 調光材料や、表示材料、光記録材料等の用途に、光照射によって可逆的に色変化するフォトクロミック化合物が用いられている。フォトクロミック化合

物とは、フォトクロミック反応性、つまり单一の化学種が分子量を変えることなく化学結合の組み替えにより異なる吸収スペクトルを持つ二つの異性体を可逆的に生成する過程において、少なくとも一つの過程が光によってもたらされる現象を示す化合物であり、例えばスピロビラン系、アゾベンゼン系、フルギド系、ジアリールエテン系等の化合物がフォトクロミック化合物として報告されている。

【0003】通常、フォトクロミック化合物は、溶媒中において、可視域に吸収を持たない無色体に紫外光を照射すると、可視域の特定領域に吸収を有する着色体が得られ、そしてこの着色体に可視光を照射することにより元の無色体に戻るという特性を示す。ここで、この着色体が熱的に不安定な化合物においては、可視光を照射するまでもなく、暗所下で無色体に戻る現象がみられるので、フォトクロミック化合物の無色体と着色体を2種メモリの各状態に対応させる光記録への応用には、着色体が熱的に安定であることが必要である。

【0004】一方、サングラスや自動車の窓ガラスなどに用いられる調光材料としては、呈色濃度や色合いが優れていることに加え、着色体が暗所下で無色体に速やかに戻る、熱的退色性が要求される。勿論、いずれの用途においても、繰り返し耐久性、つまり繰り返して無色体と着色体に可逆的に変化する過程で副生成物が生成されたり、化合物の酸化等で劣化したりすることがない、フォトクロミック化合物の耐久性も要求される。

【0005】ここで、特開平5-22035号公報等で提供されているように、ジアリールエテン系化合物は、無色の開環体が紫外光を吸収することにより、ヘキサトリエン系に特有の光閉環反応を示し、可視域に吸収を有する閉環体を与え、吸収波長領域に応じた特有の色を呈する着色体となる。一般に多くのフォトクロミック化合物はその着色体が熱的に不安定な化合物であるなかで、ジアリールエテン系化合物は、着色体の熱的安定性が高度に達成された数少ないフォトクロミック化合物の一つである。特にチオフェン環やベンゾチオフェン環をアリール基に持つジアリールエテン系化合物は、着色体を70°Cで数ヶ月保存しても殆ど退色しないことが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、調光材料としての用途を考えた場合、ジアリールエテン系化合物との熱的安定性は却って弊害となる。また熱的に不安定な他のフォトクロミック化合物は調光材料の用途に適してはいるが、これらは繰り返し耐久性が低いという問題を抱えている。また、このジアリールエテン化合物を色素として製膜したフォトクロミック膜についても、同様な問題がある。

【0007】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、繰り返し耐久性に加えて、優れた退色性を有する

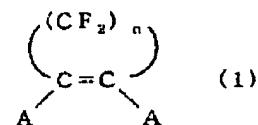
ジアリールエテン系化合物及びフォトクロミック有機膜を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係るジアリールエテン系化合物は、一般式(1)で示されるものである。

【0009】

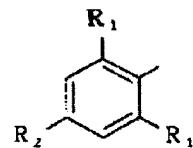
【化6】



【0010】但し、式(1)中nは2~5の整数、Aは一般式(2)を表す。

【0011】

【化7】



(2)

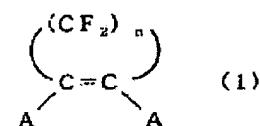
【0012】但し、式(2)中、R₁はアルキル基、R₂はアルキル基あるいはシアノ基から選ばれる置換基を表す。

【0013】また請求項2の発明は、上記一般式(1)において、nは3であり、上記一般式(2)において、R₁及びR₂はメチル基であることを特徴とするものである。

【0014】本発明の請求項3に係るジアリールエテン系化合物は、一般式(1)で示されるものである。

【0015】

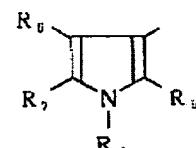
【化8】



【0016】但し、式(1)中nは2~5の整数、Aは一般式(3)を表す。

【0017】

【化9】



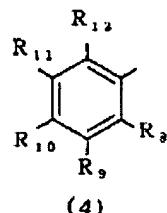
(3)

【0018】但し、式(3)中、R₄はアルキル基、R₅は飽和炭化水素基、R₆は水素原子あるいはアルキル

基あるいはシアノ基、R₂はアルキル基、シアノ基あるいは一般式(4)のフェニル基を表す。

【0019】

【化10】



【0020】但し、式(4)中、R₆～R₁₂は水素原子、フッ素原子、アルキル基、シアノ基を表す。

【0021】また請求項4の発明は、上記請求項3の一般式(1)において、nは3であり、一般式(3)においてR₄及びR₅はメチル基、R₆は水素原子、R₇はシアノ基であることを特徴とするものである。

【0022】また請求項5の発明は、上記請求項3の一般式(1)において、nは3であり、一般式(3)においてR₄及びR₅はメチル基、R₆は水素原子、R₇は上記式(4)（ただし、R₈～R₁₂は水素原子）であることを特徴とするものである。

【0023】また請求項6の発明は、上記請求項3の一般式(1)において、nは3であり、一般式(3)においてR₄はメチル基、R₅はイソアプロピル基、R₆は水素原子、R₇は上記式(4)（ただし、R₈～R₁₂は水素原子）であることを特徴とするものである。

【0024】また請求項7の発明は、上記請求項3の一般式(1)において、nは3であり、一般式(3)においてR₄はメチル基、R₅はシクロヘキシル基、R₆は水素原子、R₇は上記式(4)（ただし、R₈～R₁₂は水素原子）であることを特徴とするものである。

【0025】本発明の請求項8に係るフォトクロミック有機膜は、上記請求項1乃至7のいずれかに記載のジアリールエテン化合物を分散させたポリマーを製膜することによって形成して成ることを特徴とするものである。

【0026】また請求項9の発明は、上記請求項8において、ポリマーとして、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリスチレンから選ばれるものを用いて成ることを特徴とするものである。

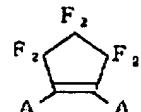
【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0028】本発明の請求項1に係るジアリールエテン系化合物は、上記一般式(1)で示される化合物であり、その1位及び2位がアリール基で置換されたバーフルオロシクロアルケン誘導体である。一般式(1)において、nは2～5の整数の範囲であるが、n=3、すなわち次の式(5)のようなバーフルオロシクロヘンテング誘導体が特に好ましい。

【0029】

【化11】



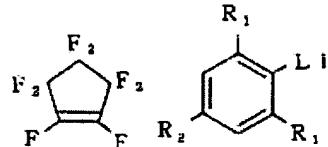
(5)

【0030】また上記式(1)、(5)においてAは、上記式(2)で表されるフェニル環である。この式(2)において、R₁はアルキル基、R₂はアルキル基とシアノ基から選ばれる置換基を表すものであり、このうちR₁はメチル基あるいはイソアプロピル基が好ましい。なかでもR₁及びR₂はそれぞれメチル基であることが好ましい。

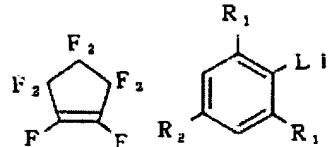
【0031】上記の請求項1に係るフェニル環をアリール基に持つジアリールエテン系化合物は、例えば、式(6)で表されるバーフルオロシクロヘンテングと一般式(7)で表されるリチウム化フェニル誘導体（式(7)において、R₁はアルキル基、R₂はアルキル基、シアノ基から選ばれた置換基を示す）を反応させることによって調製することができる。

【0032】

【化12】



(6)



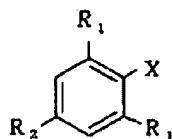
(7)

【0033】その一例を挙げると、一般式(8)で示されるハロゲン化フェニル誘導体（式(8)においてXは臭素原子あるいはヨウ素原子、R₁はアルキル基、R₂はアルキル基、シアノ基から選ばれた置換基を示す）を、-100°C～-60°Cでアルキルリチウムと反応させ、ハロゲンをリチウムに置換した上記一般式(7)のリチウム化フェニル誘導体にする。続けて温度を-10°C～-60°Cに保ったまま、上記式(6)のバーフルオロシクロヘンテングを添加し、リチウム化フェニル誘導体がすべて消費された後、メタノールを加えて反応を完了する。これにより、式(1)のフェニル環をアリール基に持つジアリールエテン系化合物を得ることができる。上記の反応は溶媒中で行なわれるものであり、溶媒としてはテトラヒドロフランやジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒を、金属ナトリウム等で脱水した状態で使用することができる。反応は低温で行なわれるので、凝固防止のためにn-ヘキサン等の溶媒を加えるようにしてもよい。リチウム化には、アルキル化リチウムの他に、リチウムジアルキルアミドを用いることもでき、n

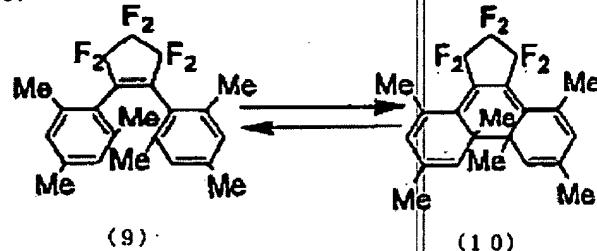
ーブチルリチウム、セーブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシリルアミド等を使用することができる。反応時間は全部で10~40分である。

【0034】

【化13】



(8)



(9)

(10)

【0037】式(9)の化合物にあって、着色した式(10)の閉環体は、従来のジアリールエテン系化合物と異なり、熱的に不安定で、可視光照射によっては勿論、暗所においても開環体に戻ることで退色し、無色となるものである。またこの呈退色は繰り返し行なうことができ、繰り返し耐久性に優れるものである。

【0038】次に、本発明の請求項3に係るジアリールエテン系化合物は、上記一般式(1)で示される化合物であり、その1位及び2位がアリール基で置換されたバーフルオシクロアルケン誘導体である。一般式(1)において、nは2~5の整数の範囲であるが、n=3、すなわち上記の式(5)のようなバーフルオシクロペ

ンテン誘導体が特に好ましい。

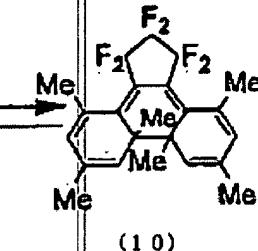
【0039】また上記式(1)においてAは、上記式(3)で表されるビロール環である。この式(3)において、R₄はアルキル基、R₅は飽和炭化水素基、R₆は水素原子あるいはアルキル基あるいはシアノ基、R₇はアルキル基、シアノ基あるいは上記一般式(4)のフェニル基を表す。この式(4)において、R₈~R₁₂は水素原子、フッ素原子、アルキル基、シアノ基から選ばれるものである。

【0040】なかでも、R₄及びR₅がメチル基、R₆が水素原子、R₇がシアノ基のもの、あるいはR₄及びR₅がメチル基、R₆が水素原子、R₇が上記式(4)（ただし、R₈~R₁₂は水素原子）のもの、あるいはR₄がメチル基、R₅がイソプロピル基、R₆が水素原子、R₇が上記式(4)（ただし、R₈~R₁₂は水素原子）のもの、あるいはR₄がメチル基、R₅がシクロヘキシリル基、R₆が水素原子、R₇が上記式(4)（ただし、R₈~R₁₂は水素原子）のものが好ましい。

【0035】上記のようにして得られる請求項1のフェニル環をアリール基に持つジアリールエテン系化合物の一例である、1,2-ビス(1,3,5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロヘキセンは、式(9)に示される化合物であり、溶液中で無色であるが、紫外光を照射することによって、式(10)のように閉環して赤色に着色する。尚、式(9)、(10)においてMeはメチル基を示す。

【0036】

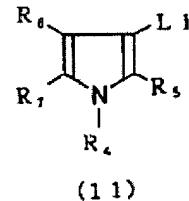
【化14】



【0041】上記の請求項3に係るビロール環をアリール基に持つジアリールエテン系化合物は、例えば、上記式(6)で表されるバーフルオシクロペンテンと一般式(11)で表されるリチウム化ビロール誘導体（式(11)において、R₄はアルキル基、R₅は飽和炭化水素基、R₆は水素原子あるいはアルキル基あるいはシアノ基、R₇はアルキル基、シアノ基あるいは上記一般式(4)のフェニル基を表し、R₅はメチル基あるいはイソプロピル基あるいはシクロヘキシリル基が好ましい）を反応させることによって調製することができる。

【0042】

【化15】



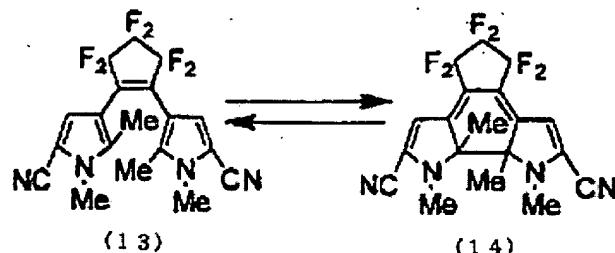
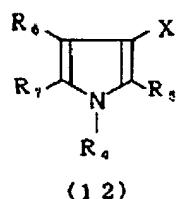
(11)

【0043】その一例を挙げると、一般式(12)で示されるハロゲン化ビロール誘導体（式(12)においてXは臭素原子あるいはヨウ素原子、R₄はアルキル基、R₅は飽和炭化水素基、R₆は水素原子あるいはアルキル基あるいはシアノ基、R₇はアルキル基、シアノ基あるいは上記一般式(4)のフェニル基を表し、R₅はメチル基あるいはイソプロピル基あるいはシクロヘキシリル基が好ましい）を、-100°C~-120°Cでアルキルリチウムと反応させ、ハロゲンをリチウムに置換した上記一般式(11)のリチウム化ビロール誘導体にする。続けて、温度を-100°C~-120°Cに保ったまま、上記式(6)のバーフルオシクロペンテンを添加し、リ

チウム化ビロール誘導体がすべて消費された後、メタノールを加えて反応を完了する。これにより、式(1)のビロール環をアリール基に持つジアリールエテン系化合物を得ることができる。溶媒その他の反応条件などは上記のフェニル環をアリール基に持つジアリールエテン系化合物を調製する場合と同じである。

【0044】

【化16】



【0047】式(13)の化合物にあって、着色した式(14)の閉環体は、従来のジアリールエテン系化合物と異なり、熱的に不安定で、可視光照射によっては勿論、暗所においても速やかに閉環体に戻ることで退色し、無色となるものである。またこの退色は繰り返し行なうことができ、繰り返し耐久性に優れるものである。

【0048】上記のようにして得られたジアリールエテン系化合物を色素として用いると共に、ポリマーを分散媒体として用いて、フォトクロミック有機膜を製造することができる。すなわち、ジアリールエテン系化合物とポリマーをそれぞれ有機溶媒に溶解して混合し、そしてこの混合溶液をガラス基板などの基板の表面に塗布した後に、有機溶媒を乾燥除去して製膜することによって、ジアリールエテン系化合物をポリマー中に分散させたフォトクロミック有機膜を得ることができるものである。

【0049】上記のポリマーとしては、透明であれば特に制限されるものではないが、300 nm付近の波長の光を吸収しないものが好ましく、例えばポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリビニルブチラール(PVB)、ポリスチレン(PS)、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等を用いることができる。また、上記の有機溶媒としては、ジアリールエテン系化合物とポリマーがそれぞれ溶解するものであれば、特に制限されることなく使用することができるものであり、有機溶媒は混合溶媒として用いるようにしてもよい。尚、沸点が200°C以下のポリマーであると、有機溶媒を用いずに、ポリマーにジアリールエテン系化合物

【0045】上記のようにして得られる請求項3のビロール環をアリール基に持つジアリールエテン系化合物の一例である、1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチルビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロヘンテンは、式(13)に示される化合物であり、溶液中で無色であるが、紫外光を照射することによって、式(14)のように閉環して青色に着色する。尚、式(13)、(14)においてMeはメチル基を示す。

【0046】

【化17】

分散することが可能であり、この場合には有機溶媒を使用する必要はない。

【0050】ここで、ジアリールエテン系化合物及びポリマーの各種有機溶媒への溶解性を表1に示す。表1において、①は式(9)の1, 2-ビス(1, 3, 5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロヘンテンの溶解性を、②は式(13)の1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチルビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロヘンテンの溶解性を、③はPMMAの溶解性を、④はPVBの溶解性を、⑤はPSの溶解性をそれぞれ示す。尚、参考のためにポリエチレングリコール(PEG)の溶解性を⑥に示す。

【0051】

【表1】

① 1, 2-ビス(1, 3, 5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロペンテン

酢酸エチル	○
アセトン	○
トルエン	○
メタノール	○
ヘキサン	○

② 1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテン

酢酸エチル	○
アセトン	○
トルエン	○
メタノール	×
ヘキサン	×

③ PMMA

酢酸エチル	○
アセトン	○
トルエン	○
ベンゼン	○
キシレン	○
メチルエチルケトン	○
クロロホルム	○
エタノール	×

④ PVB

アルコール	○
アセトン	△
酢酸エチル	○
ヘキサン	×

⑤ PS

アルコール	×
アセトン	○
トルエン	○

⑥ PEG

蒸留水	○
アセトン	×

【0052】また、ポリマー中のジアリールエテン系化合物の添加量は、ポリマーからジアリールエテン系化合物が析出せず均一に分散される範囲で設定されるものであり、表2にポリマーへのジアリールエテン系化合物の添加量と分散状態の関係を示す。表2において、①はPMMAへの1, 2-ビス(1, 3, 5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロペンテンの添加を、②はPMMAへの1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンの添加を、③はPVBへの1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンの添加を、④はPSへの1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンの添加を示す。

【0053】

【表2】

①PMMAへの1, 2-ビス(1, 3, 5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロペンテンの添加量

重量%	0.4	1	2	4	8	16
分散状態	○	○	○	○	×	×

②PMMAへの1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンの添加量

重量%	4	8
分散状態	○	○

③はPVBへの1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンの添加量

重量%	5	7	13	17
分散状態	○	○	×	×

④PSへの1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンの添加量

重量%	8
分散状態	○

(注: ○は均一に分散、×は析出)

【0054】そしてこのようにして得られたフォトクロミック有機膜は、上記のジアリールエテン系化合物が色素として分散しているので、繰り返し耐久性に優れ、退色速度が速く、暗所においても熱的に退色させることができあり、優れた有機フォトクロミック材料として使用することができるものである。

【0055】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0056】(実施例1) 2-ヨード-1, 3, 5-トリメチルベンゼン1.0 g (40.6ミリモル)を入れた300ミリリットルのフラスコを乾燥窒素で置換し、窒素雰囲気下で100ミリリットルの無水テトラヒドロフランを加え、上記の2-ヨード-1, 3, 5-トリメチルベンゼンを溶解させた。これをドライアイスにより-60℃まで冷却した後、攪拌しながら15重量%のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液1.2ミリリットル(18.7ミリモル)を加え、続いてバーフルオロシクロペンテン1.30ミリリットル(20.3ミリモル)を添加した。10分間攪拌した後、室温まで戻し、メタノールを添加して反応を終了させた。反応生成物をエーテルにより抽出し、水洗、硫酸マグネシウムによる乾燥を行なった後、エーテルを留去して得た粗生成物をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製することによって、式(9)で表される1, 2-ビス(1, 3, 5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロペンテンを0.45 g (収率5.2%) 得た。

【0057】このようにして得た1, 2-ビス(1,

3, 5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロペンテンの¹H-NMR (400MHz, CDCl₃)のケミカルシフト値(ppm)は2.21(18H、メチル)、7.26(4H、芳香族プロトン)であった。

【0058】(実施例2) 3.5ミリリットルの無水テトラヒドロフランを入れた300ミリリットルのフラスコ中に、1, 5-ジメチル-2-ビロールカルボニトリル7.20 g (60ミリモル)を添加し、-10℃に保った。これに臭素3ミリリットル(60ミリモル)を添加し、30分間攪拌した後、重曹にて中和し、チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて、反応を終了させた。反応生成物をクロロホルムで抽出し、水洗、硫酸マグネシウムによる乾燥を行なった後、クロロホルムを留去して、粗生成物11.36 gを得た。これをヘキサンから再結晶して、4-ブロモ-1, 5-ジメチル-2-ビロールカルボニトリル8.8 g (収率74%)を得た。

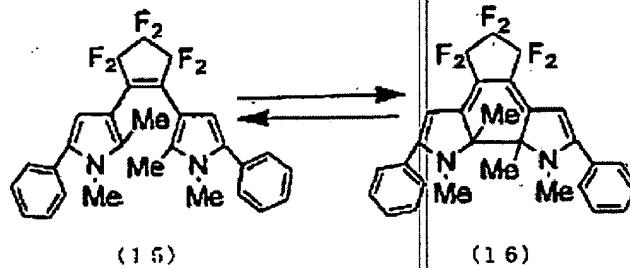
【0059】次に、この4-ブロモ-1, 5-ジメチル-2-ビロールカルボニトリル3 g (15ミリモル)を入れた300ミリリットルのフラスコを乾燥窒素で置換し、窒素雰囲気下で60ミリリットルの無水テトラヒドロフランを加え、上記の4-ブロモ-1, 5-ジメチル-2-ビロールカルボニトリルを溶解させた。これを液体窒素により-100℃まで冷却した後、15重量%のn-ブチルリチウムのヘキサン溶液9ミリリットル(14.0ミリモル)を添加し、5分間攪拌してリチウム化を行なった。続いて-100℃に保ったまま、バーフルオロシクロペンテン0.5ミリリットルを添加し、10分

間攪拌した後、メタノールを添加して反応を終了させた。反応生成物をエーテルにより抽出し、水洗、硫酸マグネシウムによる乾燥を行なった後、エーテルを留去して粗生成物を 3.09 g 得た。この粗生成物をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製することによって、式(13)で表される 1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロヘキサンを 0.37 g (収率 10%) 得た。

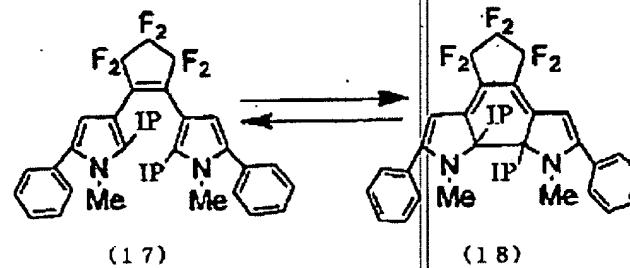
【0060】このようにして得た1, 2-ビス(2-シアノ-1, 5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロヘキサンの融点は275.9~277.8°Cであり、¹H-NMR(400MHz, CDCl₃)のケミカルシフト値(ppm)は1.80(6H, メチル)、3.63(6H, N-メチル)、6.87(2H, 苯環プロトン)であった。

【0061】(フォトクロミック性の試験) 実施例1で得た1, 2-ビス(1, 3, 5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロヘキサンをヘキサンに溶解し、無色の溶液を得た。次にこの溶液を石英セル中で、超高圧水銀灯により紫外光を照射したところ、溶液は赤色に着色した。また分光光度計(日立製作所製「U-3500」)により測定した着色体の可視域の極大波長は530nmであった。

【0062】また実施例2で得た1, 2 ビス(2-シ



【0067】(実施例4) 3-プロモ-2-イソブロピル-1-メチル-5-フェニルピロールとバーフルオロシクロペンタジエンを反応させ、式(17)に示すジアリールエテン化合物を得た。式(17)の化合物の溶液は、紫外光を照射することによって式(18)のように閉環



【0069】(実施例5) 3-プロモ-2-シクロヘキシル-1-メチル-5-フェニルピロールとバーフルオロシクロヘンテンを反応させ、式(19)に示すジアリールエテン化合物を得た。式(19)の化合物の溶液

アノ-1, 5-ジメチル-1-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロヘキサンを酢酸エチルに溶解し、無色の溶液を得た。次にこの溶液に同様にして紫外光を照射したところ、溶液は青色に着色した。また着色体の可視域の最大波長は640 nmであった。

【0063】(退色性の試験) 上記のように実施例1及び実施例2の化合物にそれぞれ紫外光を照射して、紫外光の照射を停止した後、極大吸収波長の吸光度を5秒毎に測定し、吸光度が半分になる半減期を求め、退色速度を評価した。結果を表1に示す。

(0064)

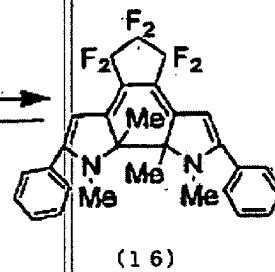
[表3]

	実施例1	実施例2
半減期 (sec)	1 2 3 0	3 7
速度定数 (min ⁻¹)	0. 0 3 3	1. 2 2

【0065】(実施例3) 3-ブロモ-1, 2-ジメチル-5-フェニルピロールとパーフルオロシクロペンテンを反応させ、式(15)に示すジアリールエテン化合物を得た。式(15)の化合物の溶液は、紫外光を照射することによって式(16)のように閉環して青色に着色するものであった(尚、式(15)、(16)においてMeはメチル基を示す)。

(0066)

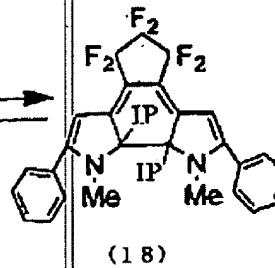
〔化18〕



して青色に着色するものであった(尚、式(17)、(18)においてMeはメチル基、IPはイソプロピル基を示す)。

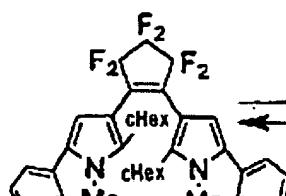
100681

【化19】



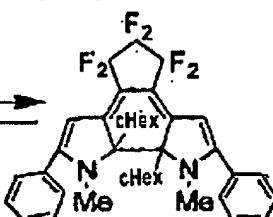
は、紫外光を照射することによって式(20)のように閉環して青色に着色するものであった(尚、式(19)、(20)においてMeはメチル基、cHexはシクロヘキシル基を示す)。

【0070】



(19)

【化20】



(20)

【0071】(実施例6) ポリメチルメタクリレート(PMMA)をトルエンに重量比1:9で溶解し、PMMA溶液を調製した。そして実施例1で得た1,2-ビス(1,3,5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロベンテンが10mM(ミリモル)になるようにこのPMMA溶液に溶解し、混合溶液を調製した。この混合溶液をガラス基板の上に流し、自然乾燥してトルエンを蒸発除去することによって、厚み約1mmのフォトクロミック有機膜を得た。

【0072】このようにして得られたフォトクロミック有機膜は、1,2-ビス(1,3,5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロベンテンが色素としてPMMA中に分散しており、紫外光照射前は無色透明であるが、紫外光照射により、1,2-ビス(1,3,5-トリメチル-2-フェニル)ヘキサフルオロシクロベンテンが閉環体に異性化し、赤紫に変色した。またこのように赤紫に着色したフォトクロミック有機膜に可視光を照射したり、暗所に置いたりすることによって、閉環体が開環体に戻り、退色した。この着色、退色の反応は可逆的に繰り返して行なうことができた。図2に紫外光照射前後の吸収スペクトルの変化を示す。また図3に暗所下での波長635nmにおける吸光度の時間変化を示す。この退色の反応は、退色速度定数0.0154(1/s)であり、星退色は可逆的に繰り返し行なうことができた。島津製作所製分光光度計「UV-3100PC」により測定した着色体の可視域での吸収の極大波長は635nmであった。

【0073】(実施例7) PMMAをアセトンに重量比1:9で溶解し、PMMA溶液を調製した。そして実施例2で得た1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンが5mMになるようにこのPMMA溶液に溶解し、混合溶液を調製した。この混合溶液を石英ガラス板の上にスピニコートし、自然乾燥してアセトンを蒸発除去することによって、厚み1.2μmのフォトクロミック有機膜を得た。

【0074】このようにして得られたフォトクロミック有機膜は、1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンがが色素としてPMMA中に分散しており、紫外光照射前は無色透明であるが、超高压水銀灯により波長309.5nmの紫外光を放射照度7.70μW/cm²で照射すると、1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンが閉環体に異性化し、石英ガラス上のフォトクロミック有機膜は紫色に着色した。またこのように紫色に着色したフォトクロミック有機膜に可視光を照射したり、暗所に置いたりすることによって、閉環体が開環体に戻り、退色した。この着色、退色の反応は可逆的に繰り返して行なうことができた。図4に紫外光照射前後の吸収スペクトルの変化を示す。また図5に暗所下での波長635nmにおける吸光度の時間変化を示す。この退色の反応は、退色速度定数0.0140(1/s)であり、星退色は可逆的に繰り返し行なうことができた。島津製作所製分光光度計「UV-3100PC」により測定し

テング閉環体に異性化し、石英ガラス上のフォトクロミック有機膜は紫色に着色した。またこのように紫色に着色したフォトクロミック有機膜に可視光を照射したり、暗所に置いたりすることによって、閉環体が開環体に戻り、退色した。この着色、退色の反応は可逆的に繰り返して行なうことができた。図2に紫外光照射前後の吸収スペクトルの変化を示す。また図3に暗所下での波長635nmにおける吸光度の時間変化を示す。この退色の反応は、退色速度定数0.0154(1/s)であり、星退色は可逆的に繰り返し行なうことができた。島津製作所製分光光度計「UV-3100PC」により測定した着色体の可視域での吸収の極大波長は635nmであった。

【0075】(実施例8) ポリビニルブチラール(PVB)をエタノールに重量比1:19で溶解し、PVB溶液を調製した。そして実施例2で得た1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンが5mMになるようにこのPMMA溶液に溶解し、混合溶液を調製した。この混合溶液を石英ガラス板の上にスピニコートし、自然乾燥してエタノールを蒸発除去することによって、厚み2.8μmのフォトクロミック有機膜を得た。

【0076】このようにして得られたフォトクロミック有機膜は、1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンがが色素としてPMMA中に分散しており、紫外光照射前は無色透明であるが、超高压水銀灯により波長309.5nmの紫外光を放射照度7.70μW/cm²で照射すると、1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロベンテンが閉環体に異性化し、石英ガラス上のフォトクロミック有機膜は紫色に着色した。またこのように紫色に着色したフォトクロミック有機膜に可視光を照射したり、暗所に置いたりすることによって、閉環体が開環体に戻り、退色した。この着色、退色の反応は可逆的に繰り返して行なうことができた。図4に紫外光照射前後の吸収スペクトルの変化を示す。また図5に暗所下での波長635nmにおける吸光度の時間変化を示す。この退色の反応は、退色速度定数0.0140(1/s)であり、星退色は可逆的に繰り返し行なうことができた。島津製作所製分光光度計「UV-3100PC」により測定し

た着色体の可視域での吸収の極大波長は635 nmであった。

【0077】(実施例9) ポリスチレン(PS)をトルエンに重量比1:9で溶解し、PS溶液を調製した。そして実施例2で得た1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-1-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンが5 mMになるようにこのPS溶液に溶解し、混合溶液を調製した。この混合溶液を石英ガラス板の上にスピンドルコートし、自然乾燥してアセトンを蒸発除去することによって、厚み1.1 μmのフォトクロミック有機膜を得た。

【0078】このようにして得られたフォトクロミック有機膜は、1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-1-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンが色素としてPS中に分散しており、紫外光照射前は無色透明であるが、超高压水銀灯により波長309.5 nmの紫外光を放射照度7.70 μW/cm²で照射すると、1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-1-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンが閉環体に異性化し、石英ガラス上のフォトクロミック有機膜は紫色に着色した。またこのように紫色に着色したフォトクロミック有機膜に可視光を照射したり、暗所に置いたりすることによって、閉環体が開環体に戻り、退色した。この着色、退色の反応は可逆的に繰り返して行なうことができた。図6に紫外光照射前後の吸収スペクトルの変化を示す。また図7に暗所下での波長635 nmにおける吸光度の時間変化を示す。この退色の反応は、退色速度定数0.01010(1/s)であり、呈退色は可逆的に繰り返し行なうことができた。島津製作所製分光光度計「UV-3100PC」により測定した着色体の可視域での吸収の極大波長は635 nmであった。

【0079】(比較例) ポリエチレングリコール(PEG)を水とアセトンに1:3:9の重量比で溶解し、PEG溶液を調製した。そして実施例2で得た1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-1-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンが5 mMになるようにこのPEG溶液に溶解し、混合溶液を調製した。この混合溶液を石英ガラス板の上にスピンドルコートし、自然乾燥して水とアセトンを蒸発除去することによって、厚

み1.1 μmの有機膜を得た。

【0080】この有機膜は1,2-ビス(2-シアノ-1,5-ジメチル-1-ビロール-4-イル)ヘキサフルオロシクロペンテンが析出して白濁しており、また超高压水銀灯により波長309.5 nmの紫外光を放射照度7.70 μW/cm²で照射したところ、石英ガラス上の有機膜に変化はみられなかった。

【0081】

【発明の効果】上記のように本発明に係るジアリールエテン系化合物は、繰り返し耐久性に優れたジアリールエテン系化合物に、暗所下での熱的退色性を付与することができるものであり、調光材料としての用途に有効に使用することができるものである。

【0082】また、本発明に係るフォトクロミック有機膜は、繰り返し耐久性に加えて、退色速度が速く、暗所においても熱的に退色させることが可能であり、有機フォトクロミック材料として有効に使用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6で得たフォトクロミック有機膜の紫外光照射前後の吸収スペクトルの変化を示すグラフである。

【図2】実施例7で得たフォトクロミック有機膜の紫外光照射前後の吸収スペクトルの変化を示すグラフである。

【図3】実施例7で得たフォトクロミック有機膜の暗所下での波長635 nmにおける吸光度の時間変化を示すグラフである。

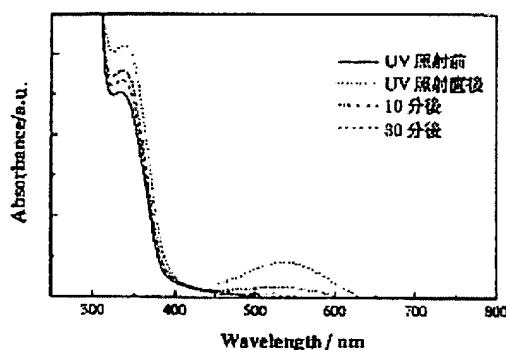
【図4】実施例8で得たフォトクロミック有機膜の紫外光照射前後の吸収スペクトルの変化を示すグラフである。

【図5】実施例8で得たフォトクロミック有機膜の暗所下での波長635 nmにおける吸光度の時間変化を示すグラフである。

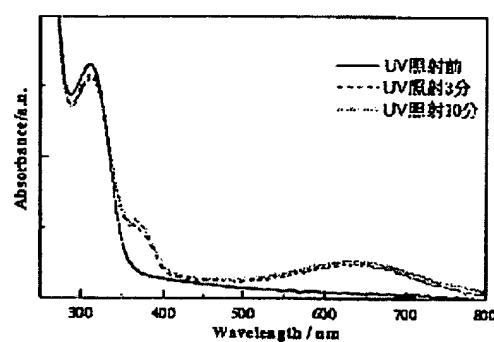
【図6】実施例9で得たフォトクロミック有機膜の紫外光照射前後の吸収スペクトルの変化を示すグラフである。

【図7】実施例9で得たフォトクロミック有機膜の暗所下での波長635 nmにおける吸光度の時間変化を示すグラフである。

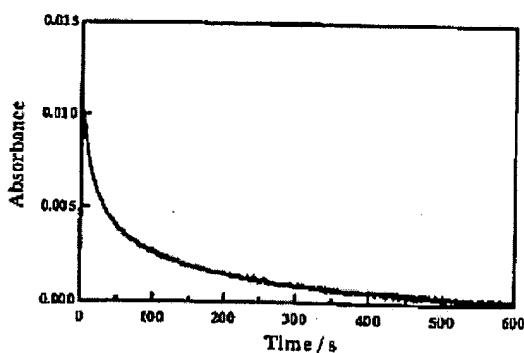
【図1】



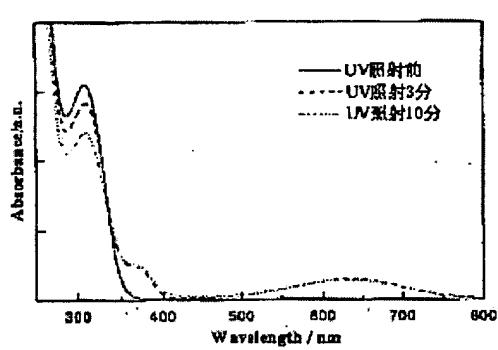
【図2】



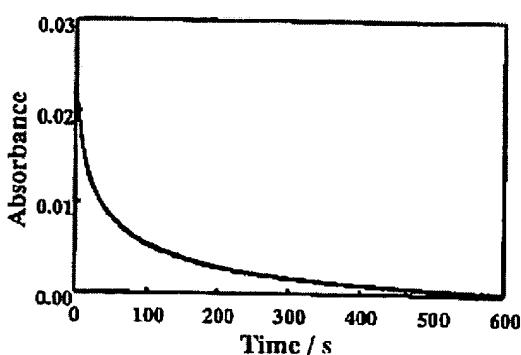
【図3】



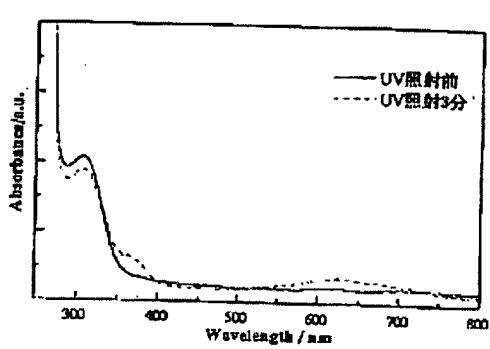
【図4】



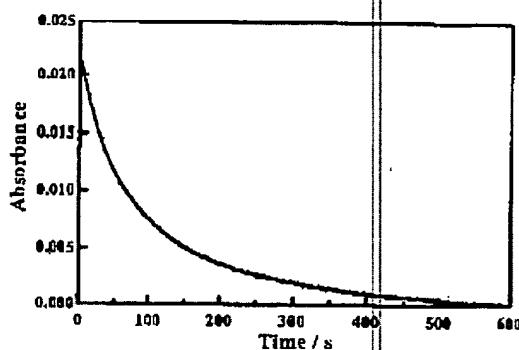
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-73-ド (参考)
G 02 B 5/23		G 02 B 5/23	
G 03 C 1/73	503	G 03 C 1/73	503
(72)発明者 佐用 浩一 兵庫県神戸市灘区福住通8丁目2番17号		(72)発明者 内田 欣吾 滋賀県草津市草津町1662-1-303	
(72)発明者 繁本 政博 兵庫県神戸市長田区東尻池2丁目9番5号 -306		(72)発明者 入江 正浩 福岡市早良区室見4丁目24番25号-706	
(72)発明者 林 茂彦 兵庫県神戸市兵庫区下三条町2丁目6番		Fターム(参考) 2H048 DA04 DA24 2H123 AA08 4C050 AA01 AA08 BB04 CC04 EE02 FF02 FF03 GG02 HH01	
(72)発明者 黒田 浩太郎 兵庫県神戸市長田区久保町3丁目9番15号 -201		4C069 AA26 AC07 BA01 BB06 BB34 BB56 BD09 4H006 AA01 AA03 AB92 EA36	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY-SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.